Série A, N° 3467
N° d'ordre : 4339

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hikaru SEKIGUCHI

1re *THÈSE.* — « POLYMÉRISATION PAR OUVERTURE DU CYCLE DES LACTAMES. — PROPRIÉTÉS DU POLYBUTANAMIDE. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER, *Président.*
WILLEMART, MAGAT. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0031

Série A, N° 3467
N° d'ordre : 4339

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hikaru SEKIGUCHI

1re *THÈSE.* — « POLYMÉRISATION PAR OUVERTURE DU CYCLE DES LACTAMES. — PROPRIÉTÉS DU POLYBUTANAMIDE. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER, *Président.*
WILLEMART, MAGAT. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supér.
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOURGART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantitative et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physicochimique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) Orsay.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac. électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie.
J. P. MATHIEU	T	Physique (option) Orsay.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides.
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Technique mathématique de la Physique.
ROCH E.	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie minérale.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (Orsay).
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Physique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (3e Cycle).
CASTAING	T	Physique générale.
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physicochimique.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
FREYMANN	T	Physique générale.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique.
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Phys. Nucl. et Radioactivité.
BRICARD	T	Météorologie et Physiologie de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho-Physiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides.
M. JULIA	T	Étude des Molécules organiques complexes.
LENDER	T	Biologie Animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physico-chimie des Rayonnements.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOT	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiologie (B.M.P.V.).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.).

Secrétaire général ..... C. MONIER.

A MON MAITRE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAMPETIER

Directeur des Études à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris.
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Directeur honoraire du Centre National de la Recherche Scientifique.
Président de la Société de Chimie Physique.
Vice-Président de la Société chimique de France.

En témoignage de ma profonde admiration.

A MON PARRAIN,

MONSIEUR LE PROFESSEUR JACQUES PARROD

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg.
Chef du Service de Chimie du Centre de Recherches sur les Macromolécules.

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR SHUNSUKE MURAHASHI

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université National d'Osaka, Japon.
Président de la Section Kansaï de la Société de Chimie Macromoléculaire du Japon.

Je remercie M. A. Willemart, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, et M. M. Magat, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur Georges CHAMPETIER, sauf une petite partie concernant la N-formyl-γ-pyrrolidone et le polybutanamide préparé par polycondensation, qui a été effectuée au Laboratoire de l'Institut des Sciences de Fibres à la Faculté des Sciences de l'Université Nationale d'Osaka, Japon, sous la direction de M. le Professeur Shunsuke MURAHASHI.

Je remercie M. le Professeur Georges CHAMPETIER pour les précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer et qui m'ont permis de mener à bien ce travail, et tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa grande bienveillance.

Je remercie également M. le Professeur Jacques PARROD, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour le parrainage et l'intérêt qu'il a portés à mes recherches.

Que M. Shunsuke MURAHASHI, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Nationale d'Osaka, Japon, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour ses encouragements.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour les facilités qu'il a bien voulu accorder à mes recherches.

Enfin, je ne saurais oublier la sympathique ambiance du Laboratoire; que tous mes camarades et anciens de laboratoire, français et japonais, trouvent ici l'expression de mon amitié.

CHAPITRE PREMIER

Préparation du polybutanamide à partir de la γ-pyrrolidone.

I. — Préparation par polycondensation du dimère de l'acide γ-amino-butyrique.

Noguchi et ses collaborateurs ont obtenu, par leur méthode au carbothiophényle, un polybutanamide ayant pour point de fusion 230 °C (décomposition), à partir du monomère et du dimère N-bloqués de l'acide γ-aminobutyrique (1). Ce polymère a un degré de polymérisation 180, mesuré par osmométrie, valeur probablement plus élevée que celle que l'on pourrait obtenir par viscosimétrie, par suite de la présence de composés à bas poids moléculaires. Ishizuka et ses collaborateurs ont réussi à préparer, par la méthode au carboxyphényle, les dimères N-bloqués des acides γ-aminobutyrique et δ-aminovalérique, qui, chauffés dans des solvants inactifs, ont donné, au lieu des polyamides, des produits de dégradation (2).

Le dimère de l'acide γ-aminobutyrique ou acide N-γ-aminobutyryl-γ-aminobutyrique,

$$H_2N(CH_2)_3CO — NH(CH_2)_3CO_2H,$$

est l'un des meilleurs intermédiaires possibles pour la synthèse du polybutanamide par polycondensation à une basse température ne favorisant pas la coupure de la liaison amide et évitant la cyclisation du motif en cycle pentagonal.

1) *Préparation du dimère de l'acide γ-aminobutyrique.*

En modifiant la méthode à la phtalimide, rapportée par van der Want et ses collaborateurs (3) et en utilisant la méthode classique de Schotten-Baumann pour l'acylation d'amines (4), nous avons réussi à préparer le dimère de l'acide γ-aminobutyrique, qui est susceptible de se polycondenser.

$$\overbrace{HN(CH_2)_3CO} \xrightarrow{H_2O} H_2N(CH_2)_3CO_2H$$

$$\xrightarrow{C_6H_4(CO)_2O} C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CO_2H$$

$$\xrightarrow{SOCl_2} C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3COCl$$

$$\xrightarrow{H_2N(CH_2)_3CO_2H} C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CO — NH(CH_2)_3CO_2H$$

$$\xrightarrow{H_2N — NH_2} H_2N(CH_2)_3CO — NH(CH_2)_3CO_2H$$

La dimérisation ne donne pas un bon rendement par suite de la difficulté d'isoler à l'état pur le produit dimère phtalylé, ce composé tendant à se cycliser par la chaleur (rendement 60 % au maximum). Il est donc recommandé d'effectuer la réaction à une température suffisamment basse en utilisant le chlorure bien purifié obtenu en répétant la cristallisation dans le mélange éther-éther de pétrole, afin d'éviter la formation de produits résineux qui provoquent un abaissement important du rendement au moment de la purification du dimère phtalylé formé.

La même difficulté se retrouve lors de la déphtalylation, réaction très délicate, le rendement variant dans ce cas de 20 à 90 % suivant les conditions de réaction et de pureté du produit. Sheehan et Frank ont suggéré l'existence du monoamide du dérivé phtalylé comme impureté (5). La nature des réactions secondaires accompagnant la déphtalylation a été étudiée par Guinot (6).

2) *Polycondensation du dimère de l'acide γ-aminobutyrique en polybutanamide.*

Il est empiriquement connu que les γ- et δ-aminoacides ne donnent par chauffage que des produits de condensation intramoléculaire avec exclusion totale de la réaction intermoléculaire (7). Nous avons observé que, certainement par suite de la transamidification intramoléculaire, le chauffage direct du dimère de l'acide γ-aminobutyrique conduit exclusivement à la formation du cycle pentagonal : γ-pyrrolidone. Le chauffage du dimère en solution dans le *p*-phénylphénol conduit aux mêmes résultats.

$$H_2N(CH_2)_3CO — NH(CH_2)_3CO_2H \rightarrow 2\,\overbrace{HN(CH_2)_3CO} + H_2O$$

Nous avons réalisé la polycondensation deshydratante de ce dimère par action du pyrophosphite de tétraéthyle au sein de l'acide diéthylphosphinique (8). Ces deux composés phosphorés ne dissolvant que peu le dimère ainsi que le polycondensat, la réaction a eu lieu en phase hétérogène et le polyamide formé n'avait qu'un degré de polymérisation d'environ 30. Il contenait 2,0 % de cendres provenant du phosphore.

L'étude de la préparation et de la polycondensation du dimère de l'acide γ-aminobutyrique a fait l'objet de courtes publications antérieures (9).

II. — Préparation par polymérisation de la γ-pyrrolidone.

Un premier brevet de Ney et de ses collaborateurs (10) décrit la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone à basse température. Nos recherches sur cette technique de polymérisation ont montré que la γ-pyrrolidone *soigneusement purifiée* ne donne presque pas de polymère dans les conditions indiquées dans le brevet.

En vue de comparer la polymérisation de la lactame pentagonale qu'est la γ-pyrrolidone avec celle de l'ε-caprolactame, nous avons essayé plusieurs catalyseurs possibles de polymérisation : métaux alcalins (Li, Na et K), alcoolate de potassium, soude et potasse caustiques, amines (aniline et triéthylamine), acides organiques (benzènesulfonique, toluènesulfonique et benzoïque), chlorure d'aluminium, γ-pyrrolidone et ε-caprolactame N-sodées, eau, etc. Tous ces catalyseurs employés à raison de 0,02-0,04 % en poids et chauffés durant 5 à 14 h à température comprise

entre 160 et 280 °C sous pression d'azote ou dans le xylène sec se sont révélés inefficaces.

L'action catalytique de la γ-pyrrolidone N-sodée pour la polymérisation de l'ε-caprolactame (11) peut donc être expliquée par l'échange du sodium entre la pyrrolidone et la caprolactame, donnant le sel sodique de l'ε-caprolactame qui est capable de catalyser la polymérisation de cette lactame.

Le brevet de Ney et de son collaborateur publié en 1956 (12) décrit une polymérisation de la γ-pyrrolidone « initiée » par le sel alcalin de la γ-pyrrolidone et « accélérée » par des anhydrides organiques, des chlorures d'acides organiques, etc. En utilisant cette méthode nous avons réussi à obtenir un polybutanamide ayant un degré de polymérisation de l'ordre de 30 à 60. Le détail de notre étude sur cette polymérisation sera discutés dans les mémoires suivants.

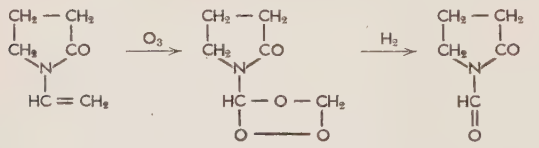
1) *Synthèse et essais de polymérisation de la N-formyl-γ-pyrrolidone.*

Avant la publication de ce deuxième brevet, nous avions essayé la polymérisation de la N-formyl-γ-pyrrolidone pour obtenir le polybutanamide (13). Nos hypothèses préliminaires étaient les suivantes :

a) Densité électronique sur l'azote. Le groupement acyle étant électrophile, il pourrait diminuer la densité électronique de l'azote et, par conséquent, affaiblir la liaison du cycle. Les études cinétiques sur l'hydrolyse des dérivés substitués de la β-lactame, effectuées par Ballard, Holley et les autres (14), et de ceux de la γ-pyrrolidone, effectuées par Conix et Smets (15), justifiaient notre hypothèse. La mésomérie de la γ-pyrrolidone, indiquée par Brown (16) se trouverait, si elle intervenait, ainsi supprimée.

b) Libération du groupement formyle. Comme ceci a lieu dans le cas de la polycondensation du système amine N-formylée-acide (17), le groupement formyle se libérerait au cours de la polymérisation en formant, en présence d'eau, de l'acide formique ou de l'oxyde de carbone.

La synthèse de la N-formyl-γ-pyrrolidone, réalisée par ozonisation de la N-vinyl-γ-pyrrolidone et hydrogénation de l'ozonide formé, est loin d'être quantitative (fig. 1) par suite de la polymérisation radicalaire de la N-vinyl-γ-pyrrolidone amorcée par l'ozone. La bromométrie de la liaison éthylénique restante (18) et l'iodométrie du peroxyde ou ozonide formé (19) indiquent un rendement de 15 % dans les meilleures conditions expérimentales essayées. Par contre, l'hydrogénation de l'ozonide, suivie aussi par iodométrie, est presque quantitative (tableau I).



Le produit obtenu, F = 25-26 °C, $Eb_{7,5}$ = 98,3 °C, n'est pas hygroscopique, il est susceptible d'être hydrolysé facilement par les alcalis et est capable de réduire le chlorure mercurique, ce qui indique la présence du groupement formyle. Maxima d'absorption infrarouge à 5,72 μ et 5,90 μ, caractéristiques des carbonyles.

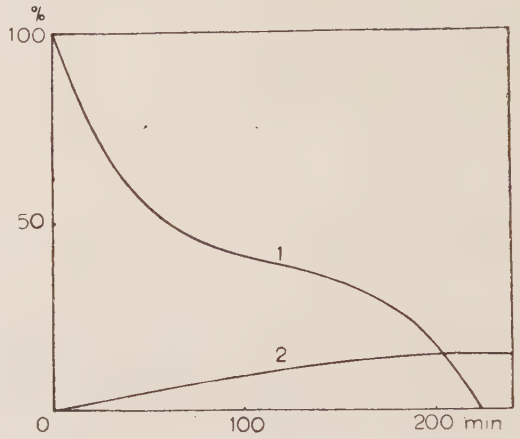


Fig. 1. — Courbes donnant la formation du peroxyde et la disparition de la double liaison par ozonisation de la N-vinyl-γ-pyrrolidone.

Courbe 1. — Disparition de la double liaison (bromométrie).
Courbe 2. — Formation de l'ozonide ou peroxyde (iodométrie).

La N-formyl-γ-pyrrolidone donne par chauffage un produit semblable au polymère, mais soluble dans l'eau et l'alcool. Par suite du mauvais rendement nous n'avons pas pu pousser l'étude plus loin.

2) *Préparation du haut-polymère butanamide.*

Finalement le brevet de Ney et de son collaborateur, publié en 1956 (12), nous a permis de réaliser la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone. Celle-ci a été polymérisée à la température ambiante en présence d'un métal alcalin et d'un « accélérateur » tel que le chlorure de benzoyle, pour donner le polybutanamide ayant un degré de polymérisation de 30-60.

L'introduction d'une double liaison dans le polymère en utilisant le chlorure d'acrylyle comme initiateur afin de post-polymériser le polymère n'a pas réussi, par suite d'une réaction gênante du pyrrolidonate sur la double liaison, donnant vraisemblablement le reste β-(γ-pyrrolidono)-propionyle au lieu de l'acrylyle dans le polymère. La tentative de post-polycondensation d'un polyamide en introduisant le reste glycyle a aussi pratiquement échoué par suite d'une dégradation thermique importante du polymère.

TABLEAU I

Hydrogénation de l'ozonide de la N-vinyl-γ-pyrrolidone, catalysée par le palladium sur carbone.

Temps de réaction	Hydrogène absorbé (*)	Taux d'hydrogénation	Temps de réaction	Hydrogène absorbé (*)	Taux d'hydrogénation
0 mn	0 cm³	0 %	160 mn	131,1 cm³	86,9 %
10	30	19,9	214	135,7	89,9
20	48	31,8	271	135,7	89,9
30	61	40,5	314	136,7	90,5
40	77	51,1	383	137,3	91,0
70	97	64,3	446	139,7	92,6
83	106	70,3	460	140,0	92,8
94	112	74,2	480	140,0	92,8
113	124,5	82,5	500	140,0	92,8

(*) Valeur calculée : 150,8 cm³ pour 100 % d'hydrogénation.

L'étude des conditions expérimentales, surtout de la proportion du catalyseur, et les précautions pour éviter l'introduction de tous composés étrangers à la réaction, notamment de l'humidité, nous ont permis d'obtenir le polybutanamide ayant une masse moléculaire d'environ 15 000.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Acide γ-phtalimidobutyrique.

Un mélange de 20 g d'acide γ-aminobutyrique (préparé par hydrolyse de la γ-pyrrolidone à l'aide de la baryte caustique et neutralisation avec du gaz carbonique et de l'acide sulfurique. F = 198 °C, décomposition) et de 27,1 g d'anhydride phtalique est chauffé durant 4 h à fusion sous pression réduite. Le produit formé est dissous à chaud dans 50 cm³ de benzène, refroidi et recristallisé. Cristaux en forme d'aiguille, F = 116,5 °C; Rdt = 77 %.

Analyse $C_{12}H_{11}NO_4$: Calc. % : N 5,98 Tr. % : 6,04.

Chlorure de γ-phtalimidobutyryle.

9,2 g d'acide γ-phtalimidobutyrique et 24,0 g de chlorure de thionyle (purifié par distillation sur huile de lin) sont mélangés et maintenus à la température ambiante jusqu'à fin de dégagement du gaz chlorhydrique. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé durant 40 mn à 40 °C ou bien abandonné une nuit. Le chlorure de thionyle en excès est distillé à froid sous pression réduite et éliminé le plus possible par distillation répétée sur de l'hexane. Le produit qui cristallise au cours de ce traitement est recristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole. 9 g sous forme d'écailles, $F_{approx.}$ = 66,5 °C; Rdt = 91 %.

Analyse : $C_{12}H_{10}NO_3Cl$: Calc. % : 13,4, Tr. % : 14,1.

Acide N-(γ-phtalimidobutyryl)-γ-aminobutyrique.

On prépare trois solutions : 5,2 g d'acide γ-aminobutyrique et 3,3 g de carbonate de potassium dissous dans 20 cm³ d'eau, et 20 cm³ de dioxanne ajoutés pour obtenir une émulsion (solution A), 12,6 g de chlorure de γ-phtalimidobutyryle dans 40 cm³ de dioxanne anhydre (solution B) et 3,5 g de carbonate de potassium dans 15 cm³ d'eau (solution C). La dimérisation est effectuée en ajoutant en 2 h sous agitation vigoureuse à 5-8 °C, alternativement par cinquième, la solution B et la solution C à la solution A. Après une nuit de réaction, le mélange est distillé sous vide à température inférieure à 35 °C, neutralisé par de l'acide sulfurique 3 N et extrait immédiatement par de l'acétate d'éthyle. La couche organique, séparée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre, est concentrée, précipitée par une faible quantité d'éther de pétrole pour éliminer des produits résineux, décantée et ensuite reprécipitée soigneusement par de l'éther de pétrole. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle et l'éther de pétrole, cristaux aciculaires, F = 129 °C; Rdt = 59 %.

Analyse $C_{16}H_{18}N_2O_5$: Calc. % : C 60,34 H 5,70 N 8,80
Tr. : 60,45 5,57 8,61.

Acide N-(γ-aminobutyryl)-γ-aminobutyrique.

Dans 30 cm³ d'alcool contenant 6,4 g d'acide N-(γ-phtalimidobutyryl)-γ-aminobutyrique, on ajoute sous agitation 40 cm³ de solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine à la concentration de 1 mole/l, déterminée par la méthode de Kolthoff (20). Le plus souvent, après une nuit de repos, il se forme un précipité spongieux, constitué d'un complexe phtalhydrazide et d'acide aminé dimère, qui est filtré. Si la précipitation n'a pas lieu, la solution est chauffée durant 15 mn à 60 °C et distillée sous vide pour chasser l'alcool. Le produit complexe restant est dissous dans l'eau, neutralisé par l'acide acétique jusqu'à pH 6,2-6,6, et filtré pour éliminer le phtalhydrazide qui est précipité. La solution aqueuse neutre est distillée sous vide à 35 °C, elle donne l'acide aminé dimère libre sous forme d'un sirop, qui, dissous dans une faible quantité d'alcool contenant quelques gouttes d'eau, est traité avec du charbon actif, et précipité par l'acétone. Reprécipités plusieurs fois en répétant le dernier procédé, cristaux aciculaires, F = 186 °C. Le rendement varie de 20 à 90 % suivant les conditions de formation du complexe spongieux.

Analyse $C_8H_{16}N_2O_3$: Calc. % : C 51,06 H 8,51 N 14,90
Tr. : 51,29 8,26 14,23.

Polycondensation de l'acide N-(γ-aminobutyryl)-γ-aminobutyrique.

1,24 g d'acide aminé dimère pulvérisé sont chauffés durant 6 h à 100 °C au sein de 2,06 g de pyrophosphite de tétraéthyle [pureté 68 %, déterminée par la méthode réfractométrique (8)] dilués avec 10 cm³ d'acide diéthylphosphinique dans un tube scellé. Le dimère gonfle et se solidifie dès les premières 30 mn. On obtient, par précipitation à l'alcool et centrifugation, 0,75 g de poudre blanche, qui, après lavage répété à l'eau, à l'alcool et à l'éther, donne 0,35 g de polymère, F = 235-237 °C, inférieur d'une quinzaine de degrés au point de fusion du polybutanamide obtenu par polymérisation directe de la lactame, sans doute par suite de son faible degré de polymérisation. Soluble dans l'acide formique, le crésol, l'eau chaude, l'acide acétique chaud, l'acide chlorhydrique chaud, l'alcool benzylique chaud, etc.

Analyse $(C_4H_7NO)_n$: Calc. % : C 56,47 H 8,38 N 16,47
Tr. : 53,27 8,08 15,04.
Tr. : cendre 2,0

Essai de polycondensation par chauffage de l'acide N-(γ-aminobutyryl)-γ-aminobutyrique.

Un mélange de 170 mg d'acide aminé dimère et de 170 mg de *p*-phénylphénol est chauffé à 160-240 °C dans un tube scellé. Le produit de réaction est complètement soluble dans l'éther. Après évaporation de l'éther et lavage avec de l'eau, on obtient le *p*-phénylphénol, F = 163-164 °C, et la γ-pyrrolidone hydratée, F = 32-34 °C. Le chauffage du dimère seul conduit au même résultat.

N-formyl-γ-pyrrolidone.

La N-vinyl-γ-pyrrolidone, deux fois distillée, $Eb_{5,5}$ = 71,8 °C, est ozonisée en solution diluée (0,2 à 2,0 mole/l) d'acétate d'éthyle pur. L'ozone formé par effluve électrique de 15 000 volts dans un courant d'oxygène (3 % d'ozone) est envoyé avec une vitesse convenable (2 à 6 h pour réaliser la réaction) dans un récipient contenant la solution à ozoniser refroidi à — 15- — 10 °C, et muni à la sortie d'un morceau de tuyau de caoutchouc dont l'attaque par l'ozone indique la fin de réaction. Par suite d'une réaction secondaire prédominante (polymérisation radicalaire de la N-vinyl-γ-pyrrolidone), la réaction n'est pas quantitative (fig. 1).

L'ozonide formé est immédiatement hydrogéné, en utilisant le catalyseur carbone-palladium fraîchement préparé (voir le tableau I). Le solvant est distillé et le produit est rectifié deux fois pour obtenir la N-formyl-γ-pyrrolidone, F = 25-26 °C, $Eb_{7,5}$ = 98,3 °C.

Analyse $C_5H_7NO_2$: Calc. % : C 53,10 H 6,20 N 12,29
Tr. : 52,94 6,06 12,10.

Poids moléculaire déterminé par la méthode de Rast (camphre). Calc. % : 113,2 Tr. % : 116,0.

Polybutanamide.

Un mélange de 2,0 g de γ-pyrrolidone purifiée et de 55 mg de N-benzoyl-γ-pyrrolidone ou 40 mg de chlorure de benzoyle et 12 mg de potassium, laissé durant 24 h à la température ambiante et protégé de l'humidité, donne 1 g de polyamide, F = 251 °C; Rdt = 50 %.

a) *γ-pyrrolidone.*

255 g de γ-pyrrolidone technique (*) sont hydratés dans 100 cm³ d'acétate d'éthyle contenant 54 g d'eau et laissés au repos pendant plusieurs heures dans un endroit bien réfrigéré, pour obtenir les cristaux de γ-pyrrolidone hydratée, F = 33 °C, que l'on filtre et dont on chasse sous vide le plus d'eau possible.

(*) Fabriqué par la Sté Eastman-Kodak, États-Unis. Nous remercions M. Maurice L. Huggins, Research Associate de l'Eastman-Kodak Co., qui a bien voulu nous la fournir.

Le reste est redistillé au moins trois fois sur benzène afin d'en éliminer complètement l'eau sous forme d'azéotrope et finalement deux fois rectifié, $Eb_{7,2} = 125,5$ °C; $E_{0,8} = 94$ °C. La γ-pyrrolidone ainsi purifiée se conserve pure et anhydre une à deux semianes dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, à condition qu'elle soit divisée en plusieurs portions de 25 à 30 g afin d'éviter l'introduction de l'humidité au moment où l'on ouvre le flacon.

b) *γ-pyrrodilonate de potassium (nommé BP).*

Dans un tricol de 300 cm³ d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique à joint de mercure et d'un réfrigérant ayant une garde de soude caustique, on met 13,9 g de potassium fraîchement découpé en petits morceaux dans de l'huile et lavé avec de l'hexane, et on recouvre avec 100 cm³ d'éther éthylique sec. Par l'ampoule on ajoute, sous agitation vigoureuse, 33 g de γ-pyrrolidone diluée par 70 cm³ d'éther éthylique sec, à une vitesse qui permet un dégagement très modéré d'hydrogène. Après une nuit d'agitation on obtient une masse spongieuse que l'on sépare et lave avec de l'éther et dont on élimine le potassium n'ayant pas réagi. Par séchage sous vide on obtient 41 g de poudre de γ-pyrrolidonate de potassium, très hygroscopique. Rdt = 95 %.

c) *N-benzoyl-γ-pyrrolidone (nommée AP).*

En utilisant un appareil identique à celui dont on se sert pour la préparation de BP, on ajoute par l'ampoule 25 g de chlorure de benzoyle en solution dans 60 cm³ de benzène pur et sec, à la suspension du sel de sodium de la γ-pyrrolidone (BP) (préparé à partir de 4,6 g de sodium et 17 g de γ-pyrrolidone dans 100 cm³ de benzène pour être directement soumis à la benzoylation) dans le benzène et protégée de l'humidité. La réaction est effectuée durant 30 mn à 10-15 °C sous agitation vigoureuse. L'agitation est maintenue une nuit à la température ambiante. On filtre pour éliminer le sel minéral formé, ainsi que le sel de la γ-pyrrolidone en excès, et on distille sous vide le benzène à température inférieure à 35 °C. Le produit restant de distillation est redissous dans une faible quantité de benzène. On obtient des cristaux bruts par refroidissement. Recristallisés plusieurs fois dans le benzène et extraits par une grande quantité d'éther, ils donnent 18,4 g de N-benzoyl-γ-pyrrolidone en cristaux sous forme d'aiguilles, F = 92,5 °C; Rdt = 49 %.

Analyse $C_{11}H_{11}NO_2$:	Calc. % :	C 69,8	H 5,82	N 7,42
	Tr. :	69,92	6,06	7,43.

d) *Polymérisation.*

1,2 à 2,0 g de γ-pyrrolidonate de potassium dans 40 g de γ-pyrrolidone sont distillés sous vide (au-dessous de 1 mm/Hg) à température inférieure à 115 °C, pour éliminer 20 à 25 % de monomère avec l'humidité due à l'hygroscopie du pyrrolidonate. On verse le résidu de distillation dans 10 à 20 g de solution de γ-pyrrolidone contenant 0,01 à 1,0 g (suivant le degré de polymérisation désiré) de N-benzoyl-γ-pyrrolidone, cette solution ayant été conservée, pour la protéger de l'humidité ambiante, dans un dessicateur à anhydride phosphorique. On agite vigoureusement le mélange et maintient ensuite durant 24 h dans le même dessiccateur.

Le polymère formé est ensuite dissous dans 150 cm³ d'acide formique à température ambiante et reprécipité en le versant dans 500 cm³ d'eau distillée. La masse spongieuse formée au bout d'un jour est amenée à sec, pulvérisée dans un mixeur à moteur et désséchée sous vide jusqu'à poids constant. Rendement variant de 20 à 80 %.

Bibliographie.

(1) J. Noguchi, T. Hayakawa et M. Nishimura, *J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect.*, 1956, **77**, 463.

(2) Y. Ishizuka et coll., 7e *congrès de la Soc. Chim. Japon*, 1954, Tokyo, Japon.

(3) G. M. Van der Want et A. J. Staverman; *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 379; la méthode indiquée par G. M. Van der Want, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1952, **72**, 1012, n'est pas recommandée pour l'acide γ-aminobutyrique.

(4) C. Schotten, *Ber.*, 1884, 2544; *Ber.*, 1890, **23**, 3430; — E. Baumann, *Ber.*, 1886, **19**, 3218; L. von Udransky et E. Baumann, *Ber.*, 1888, **21**, 2744;—O. Hinsberg et L. von Udranszky, *Ann.*, 1889, **254**, 252.

(5) J. S. Sheehan et V. S. Frank, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1856.

(6) M. Guinot, *Thèse*, Paris, 1960 (à paraître).

(7) C. Schotten, *Ber.*, 1888, **21**, 2235;—S. Gabriel, *Ber.*, 1889, **22**, 3335; — R. Hill, *Fibres from synthetic Polymers*, 1re éd., 1953, Elsevier Publ., Amsterdam, p. 92; — P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 1re éd., 1953, *Cornell Univ. Press*, N. Y., p. 95; — H. Hopff, A. Müller et F. Wenger, *Die polyamide*, 1re éd., 1954, Springer Verlag, Berlin, p. 1;—V. V. Korshak, T. M. Frunze et N. G. Matveeva, *Uspekhi Khimii*, 1956, **25**, 419, etc.

(8) G. W. Anderson, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 5039; — S. G. Waley, *J. chem. Soc.*, 1955, 521; — H. McCombie, B. C. Saunders et G. J. Stacey, *J. chem. Soc.*, 1945, 380; — I. G. Wilding, S. J. Woodcock, H. G. Cook, J. P. Iilett, B. C. Saunders, G. J. Stacey et H. G. Watson, *J. chem. Soc.*, 1949, 2921.

(9) S. Murahashi, H. Sekiguchi et H. Yuki, *Gôsei Sen'i Rombunshû, éd. Soc. chim. Japon, Soc chim macromol. Japon*, et les autres, 1956, Osaka, Japon; *Sen'i-Kagaku Kenkyûsho Nempô*, 1956, **10**, 96; *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1521.

(10) W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy et C. E. Barnes, *U.S.P.*, 2 638 463, 1953.

(11) G. H. Berthold, *U.S.P.*, 2727017, 1955.

(12) W. O. Ney et M. Crowther, *U.S.P.* 2739959, 1956.

(13) S. Murahashi, H. Yuki et H. Sekiguchi, *Sen'i-Kagaku Kenkyûsho Nempô*, 1956, **10**, 93.

(14) S. A. Ballard, D. S. Melstrom et C. W. Smith, *The chemistry of Penicillin*, 1re éd., éd. par H. T. Clark, J. R. Johnson et R. Robinson, 1949, *Publ. Princeton Univ. Press, N.Y.*, p. 973; — R. W. Holley et A. D. Holley, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 3172; 1949, **71**, 2124; 1949, **71**, 2129; 1950, **72**, 2771.

(15) A. Conix et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, 1955, **15**, 221; voir aussi H. P. Frank, *J. Polymer Sci.*, 1954, **12**, 565.

(16) H. C. Brown, J. H. Brewster et H. Shechter, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 467.

(17) I. G., *DRP.*, 745388, 1944; *Br. fr.* 885497, 1943; *Br. fr.* 885 534, 1943.

(18) H. P. Kaufmann et E. Hausenschmidt, *Archiv de Pharm.*, 1925, **263**, 32.

(19) Y. Uzumasa, *Bunseki Kagaku* (Chimie analytique, en japonais), p. 282, Tokyo, Japon.

(20) I. M. Kolthoff, *J. amer. chem. Soc.*, 1924, **46**, 2009.

CHAPITRE II

Étude cinétique de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone.

Nous avons précédemment reporté (1) nos études sur la préparation du polybutanamide par polymérisation catalytique alcaline de la γ-pyrrolidone, méthode indiquée par Ney et ses collaborateurs (2). Nous avons étudié la cinétique de cette réaction afin de mettre en évidence le mécanisme réactionnel de la polymérisation des lactames.

Une partie de cette étude a fait l'objet d'une courte publication antérieure (3).

Modes opératoires.

1° *Gravimétrie.*

1) *Discussion générale.*

Pour suivre la réaction nous avons choisi la gravimétrie, méthode directe de la mesure du polymère formé. A cette fin le polymère a été séparé quantitativement du monomère par précipitation et amené à sec. Les sources principales d'erreurs de cette méthode sont :

a) Perte d'une fraction de polymère relativement soluble ;

b) Rétention du solvant au moment du séchage, et

c) Rétention de corps étrangers non-polymérisés et non-volatils, le monomère y compris.

Ces difficultés peuvent se résoudre en utilisant un mélange précipitant convenablement choisi. A partir des études sur la solubilité du monomère (γ-pyrrolidone), de l'initiateur (γ-pyrrolidone N-benzoylée), du catalyseur (γ-pyrrolidonate de potassium), du dimère [N(N'-benzoyl-γ-aminobutyryl)-γ-pyrrolidone] et du polymère (polybutanamide), nous avons trouvé que la proportion éther : alcool = 9 : 1 donnait des résultats satisfaisants pour atteindre ce but.

2) *Technique.*

Le système réactionnel est soigneusement isolé de l'humidité atmosphérique par du mercure et du chlorure de calcium, et maintenu dans un thermostat réglé à 30 ± 0,1 ° (fig. 1).

10 cm³ de γ-pyrrolidone contenant une quantité variable de l'initiateur N-benzoyl-γ-pyrrolidone (nommée AP) sont mélangés le plus vite possible avec 10 cm³ de la solution du monomère à concentration variable en catalyseur γ-pyrrolidonate de potassium (nommé BP), préparé par réaction de la γ-pyrrolidone avec une quantité connue de potassium fraîchement découpé et pesé dans de l'huile, lavé avec de l'hexane et exempt d'oxyde et d'huile.

Pour suivre la polymérisation, chacun des prélèvements de 2 cm³, extrait du système réactionnel à divers temps de réaction comptés à partir du moment du mélange, est versé dans un tube contenant 20 cm³ de mélange alcool : éther en proportion 1 : 9, pour bloquer la réaction en décomposant le catalyseur BP, et pour précipiter le polyamide en dissolvant le monomère et la γ-pyrrolidone hydratée qui se forme éventuellement au cours de l'opération.

On utilise des filtres de verre fritté, soigneusement lavés avec de l'acide sulfochromique, de l'eau et de l'alcool, et séchés à poids constants connus, pour filtrer après une journée de repos le corps précipité, que l'on lave avec le mélange précipitant et ensuite avec de l'éther, et sèche une journée sous vide.

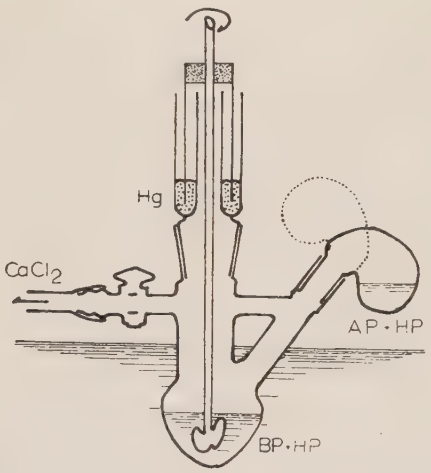


Fig. 1. — Appareil pour la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone. — Études cinétiques.

Le polymère pesé F = 251 °C, est alors pratiquement exempt de monomère et d'humidité. Dans nos études gravimétriques nous avons négligé la diminution du volume du système réactionnel au cours de la polymérisation et effectué les calculs en prenant pour densité du monomère 1,116 (γ-pyrrolidone).

La préparation et la purification de l'initiateur AP, ainsi que la purification du monomère sont reportées précédemment (1).

2° *Conductimétrie.*

La théorie et la pratique de la conductimétrie sont discutées ailleurs (4). Nous avons utilisé le conductimètre Philips (Hollande) type GM 4249/01 et l'électrode Philips (Hollande) GM 4221/01 facteur 1,45.

Nous avons effectué le dosage sur environ 800 à 2 000 mg de polymère dissous dans 40 cm³ de solvant mélange de phénol : alcool = 75 : 25, et 4 cm³ d'eau distillée, en utilisant l'acide chlorhydrique étalonné, préparé par dilution d'un acide commercial « Fixanal » (fabriqué par la Riedel-de Haen AG., Allemagne).

I. — Cinétique de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone.

1) *Évolution de la polymérisation.*

La figure 2 représente l'évolution de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone initiée par une N-acyl-γ-pyrrolidone (dénommée ci-après AP) telle que la N-benzoyl-γ-pyrrolidone, et catalysée par un sel alcalin de la γ-pyrrolidone (dénommé ci-après BP) tel que le γ-pyrrolidonate de potassium.

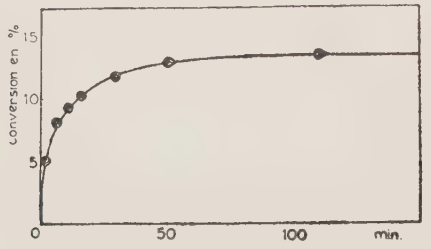


Fig. 2. — Évolution de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone en fonction du temps.

Il ne s'agit pas d'une réaction en chaîne mais d'une réaction progressive, anionique et exothermique. Elle comporte deux étapes : l'une homogène et l'autre hétérogène. La distinction de ces deux étapes n'est pas très claire mais la transition a lieu progressivement en quelques instants.

Dans la phase homogène la conversion est presque linéaire en fonction du temps et l'initiateur AP disparaît tout au début de la réaction en s'incorporant dans le polymère dont il constitue le groupement terminal (ou initial). Ce fait est vérifié en suivant la disparition du noyau benzénique qui reste dans le monomère par mesure de l'absorption ultraviolette à 266 mμ, effectuée sur la solution de la γ-pyrrolidone en polymérisation dont le polymère formé est éliminé en utilisant le mélange précipitant alcool-éther. (Voir le tableau I.)

Dans la première étape (homogène) de la réaction ne se produit que la croissance des molécules. Avec l'augmentation du taux de conversion et la croissance de la chaîne moléculaire, le polymère devient insoluble dans le monomère en rendant le système hétérogène. La vitesse apparente de réaction ou conversion diminue notablement, la courbe de conversion s'approchant de l'horizontale.

2) *Vitesse de la réaction en phase homogène.*

La figure 3 donne les taux de conversion initiaux pour des quantité variables de AP et de BP. Nous appelons provisoirement « points de trouble » les points d'inflexion où la réaction homogène devient hétérogène. La vitesse de réaction avant que ces points ne soient atteints est proportionnelle au produit de la concentration de AP et de celle de BP.

Nous n'avons pas pu étudier l'influence de la variation de la concentration du monomère, parce que la dilution du monomère avec des solvants polaires a détruit la partie active des réactifs et que la dilution avec des solvants peu ou non polaires tels que les hydrocarbures (2) a provoqué l'insolubilisation du polymère à un taux de conversion très bas, en empêchant de suivre la cinétique de la réaction.

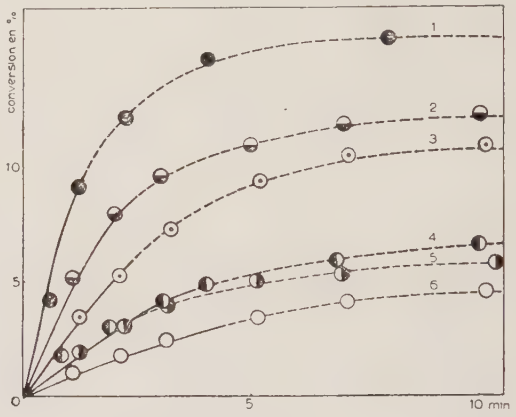


Fig. 3. — Polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone —— variation des quantités d'initiateur et de catalyseur.

HP : AP : BP (en mole) 1 000 : 4 : 4 pour la courbe 1
— — 1 000 : 2 : 4 — 2
— — 1 000 : 2 : 2 — 3
— — 1 000 : 2 : 1 — 4
— — 1 000 : 1 : 2 — 5
— — 1 000 : 1 : 1 — 6
——— phase homogène; - - - - phase hétérogène
Polymérisation effectuée à 30 ± 0,1 °C.

3) *Point de trouble.*

Le polymère qui atteint un certain degré de polymérisation (environ 15) se sépare de la solution du monomère, en transformant le système réactionnel d'homogène en hétérogène (trouble). En même temps se produit l'inflexion de la courbe de polymérisation (voir la figure 3 et le tableau II).

TABLEAU I

Incorporation du reste N-*benzoyle dans le polymère au cours de la polymérisation de la γ-pyrrolidone* (HP), *initiée par la* N-*benzoyl-γ-pyrrolidone* (AP) *et catalysée par le γ-pyrrolidonate de potassium* (BP).

Temps de réaction	1'10"	2'05"	3'10"	5'10"	7'05"	10'05"
Transmission 266 mμ	0,021	0,007	0,001	0,001	0,001	0,001
% benzoyle incorporé	95,2	98,4	99,9	99,9	99,9	99,9

Polymérisation effectuée à 30 °C avec une proportion de départ HP : AP : BP = 1 000 : 2 : 2 (en mole).

Le temps exigé pour atteindre ce point de trouble est, dans un certain domaine d'expériences, inversement proportionnel à la concentration du catalyseur BP.

TABLEAU II

Point de trouble dans la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone.

BP* \ AP*	0,001	0,002	0,004
—	—	—	—
0,001	4,0-4,5	3,5-4,0	»
0,002	2,0-2,5	2,0-2,5	2,0-2,5
0,004	1,0-1,5	1,0-1,5	1,0-1,5

En minutes pour la polymérisation effectuée à 30 °C.

(*) Concentration en mole/mole dans le monomère.

Les points de trouble indiqués dans la figure 3 et le

tableau II ne sont que des positions moyennes; la turbidité en ces points dépendant des conditions de réaction, notamment de la concentration en initiateur AP, ces points sont difficiles à déterminer avec précision.

4) *Degré de polymérisation.*

Le tableau III rend compte du taux de conversion du monomère après 24 h de réaction. La réaction n'est pas alors terminée mais la suite ultérieure de la réaction n'apporte pas de changement notable. Ce tableau suggère que c'est la quantité d'initiateur AP qui impose celle de polymère formé, bien qu'il y ait de petites variations dépendant de la quantité de catalyseur BP utilisé.

TABLEAU III

Taux de conversion après 24 h de polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone à 30 °C.

BP* \ AP*	0,001	0,002	0,004
—	—	—	—
0,001	4-5	6-7	»
0,002	4-6	7-9	10-12
0,004	5-6	10-11	14-15

Monomère converti exprimé en pourcentage.
(*) Concentration en mole/mole dans le monomère.

Sans trop de catalyseur BP en excès, le nombre de macromolécules formées correspond approximativement à celui des molécules d'initiateur AP utilisées. Le degré de polymérisation calculé à partir de ces considérations est de 30 à 60.

5) *Groupements amine dans le polymère.*

Les hauts polymères butanamide (1) préparés avec un grand excès de catalyseur BP, contiennent des groupements amine. Le tableau IV donne la quantité de ce groupement trouvée par dosage conductimétrique.

TABLEAU IV

Formation du polymère ayant le groupement amine.

N°	HP	AP	BP	taux de polymérisation	amine trouvée (*)
—	—	—	—	—	—
1	1 000 :	2,95 :	25,4	62,8 %	7,32
2	1 000 :	1,25 :	22,7	49,3	7,38
3	1 000 :	0,575 :	21,2	38,0	6,71
4	1 000 :	0,232 :	21,2	23,7	5,89
5	1 000 :	0,237 :	20,9	29,7	5,23
6	1 000 :	2,000 :	2,0	8,1	0
7	1 000 :	1,000 :	1,0	4,3	0

(*) Amine trouvée en mole/1 000 moles en motif de polymère formé. — Conditions et temps de réaction variables.

Étant influencée par de nombreux facteurs de réaction : température, concentration, vitesse de mélange, etc., la formation de l'amine n'est pas reproductible très quantitativement, mais nous pouvons tout de même indiquer que sans grand excès de catalyseur BP, elle est presque négligeable.

II. — Interprétation théorique des résultats de l'étude cinétique de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone.

1° *Interprétation théorique de la cinétique.*

1) *Discussion générale.*

Afin de traiter théoriquement les résultats expérimentaux de la cinétique rapportés ci-dessus, nous supposons pour la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone une évolution réactionnelle représentée dans la figure 4.

$$AP + BP \xrightarrow{k_1} A(P^-)P + B^+$$
$$\overset{k_{+1}}{\swarrow} + HP$$
$$APP + BP \xrightarrow{k_1} AP(P^-)P + B^+$$
$$\overset{k_{+1}}{\swarrow} + HP$$
$$AP_2P + BP \xrightarrow{k_1} AP_2(P^-)P + B^+$$
$$\overset{k_{+1}}{\swarrow} + HP$$
$$\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots$$
$$\overset{k_{+1}}{\swarrow} + HP$$
$$AP_nP + BP \xrightarrow{k_1} AP_n(P^-)P + B^+$$
$$\overset{k_{+1}}{\swarrow} + HP$$
$$AP_{n+1}P + BP \xrightarrow{k_1} AP_{n+1}(P^-)P + B^+$$
$$\overset{k_{+1}}{\swarrow} + HP$$
$$\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots$$

Fig. 4. — Évolution de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone.

où k_1 (étape déterminant la vitesse de réaction) $\ll k_{+1}$, et
A — indique le groupement acyle (benzoyle, par exemple),
B — le métal alcalin (potassium, par exemple),
H — l'hydrogène,
P_n — n motifs en chaîne, $-[NH(CH_2)_3CO]_n-$
(P^-) — le motif ionisé, $-N(CH_2)_3C(O^-)-$
P — le motif terminal cyclique, $-N(CH_{32})CO$.

En négligeant le changement du volume du système réactionnel au cours de la polymérisation et en exprimant par a_n la concentration du $(n+1)$-mère AP_nP dans le monomère, nous obtenons l'expression suivante :

$$\sum_{n=0}[AP_nP] = a_0 + a_1 + a_2 + \ldots\ldots = a$$

où a est la concentration initiale de l'initiateur AP dans le monomère, puisque :

a) Une molécule d'initiateur donne naissance à une molécule de polymère au début de la polymérisation où la formation du groupement amine n'est pas importante, et que

b) La concentration des produits intermédiaires figurant dans les membres de droite des réactions est négligeable.

Le catalyseur BP se reproduit à chaque étape de réaction et, en négligeant la concentration de l'anion intermédiaire

figurant dans les membres de droite des équations chimiques (fig. 4), nous fixons sa concentration à une valeur constante (= b, concentration initiale de BP) au cours de la polymérisation.

2) *Vitesse de réaction en phase homogène.*

En ce qui concerne les membres de gauche (système de corps de départ) des équations de la figure 4, la vitesse de réaction peut être exprimée par :

$$v = \sum_{n=0} k[\mathrm{AP}_n P][\mathrm{B}P] = \mathrm{k}\,a\,b \qquad (1)$$

Pour ceux qui sont des membres de droite (système de produits de réaction), la vitesse de réaction, ou croissance par addition d'un motif, peut être représentée par la vitesse de formation du $\mathrm{AP}_{n+1}P$ à partir du AP_nP, laquelle est égale à la vitesse de disparition du monomère.

$$v = \frac{d\left\{\sum_{n=0}(\mathrm{AP}_n(\mathrm{P}^-)P) - \sum_{n=0}(\mathrm{AP}_nP)\right\}}{dt}$$

$$= \frac{d\left\{\sum_{n=0}(\mathrm{AP}_{n+1}P) - \sum_{n=0}(\mathrm{A}_nP)\right\}}{dt}$$

$$= -\frac{d[\mathrm{H}P]}{dt} \quad \text{ou} \quad -\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} \qquad (2)$$

où (AP_nP) indique la concentration en motif du $(n+1)$ mère AP_nP, et $[\mathrm{H}P] = [\mathrm{M}]$ la concentration du monomère $\mathrm{H}P$ ou γ-pyrrolidone, restant dans le système au temps t.

Nous obtenons donc :

$$-\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} = \mathrm{k}\,a\,b$$

qui donne :

$$[\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}] = \mathrm{k}\,a\,b\,t, \quad \text{ou} \quad t = \frac{[\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]}{\mathrm{k}\,a\,b} \qquad (3)$$

où $[\mathrm{M}]_0$ indique la concentration initiale de monomère ou γ-pyrrolidone.

3) *Point de trouble.*

Pour les polymères n'ayant pas de groupement amine, nous pouvons calculer le degré de polymérisation moyen en nombre par l'expression suivante :

$$\overline{\mathrm{DP}_n} = \frac{\sum_{n=0}(\mathrm{AP}_nP)}{a} = \frac{[\mathrm{M}_0] - [\mathrm{M}]}{a} \qquad (4)$$

qui donne par substitution dans (3),

$$t = \frac{\overline{\mathrm{DP}_n}}{\mathrm{k}\,b} \qquad (5)$$

en indiquant que le temps exigé pour atteindre le point de trouble (où le polymère a un degré de polymérisation d'environ 15) est inversement proportionnel à la concentration du catalyseur BP. (Voir le tableau II.)

2° *Réaction en phase hétérogène.*

Il n'est pas possible de traiter théoriquement la cinétique de la réaction en phase hétérogène sans connaître les nombreux facteurs qui interviennent dans la vitesse de cette réaction. Par suite de l'insolubilisation du polymère, la réaction se ralentit notablement, et, s'il y a des impuretés, notamment de l'humidité, introduite à l'état de trace dans le système réactionnel, elles provoquent des réactions secondaires qui sont importantes comme terminaison de la polymérisation.

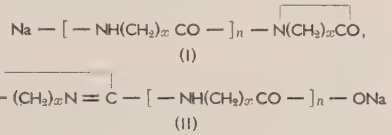
Bibliographie.

(1) H. Sekiguchi : Chapitre I.
(2) W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy et C. E. Barnes : U.S.P. 2638463, 1953; — W. O. Ney, Jr., et M. Crowther, U.S.P. 2739959, 1956.
(3) G. Champetier et H. Sekiguchi, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 108.
(4) J. E. Waltz et C. B. Taylor, *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448; — G. Champetier et R. Vergoz, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 85; — R. Vergoz, *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 111; — M. Lavalou, *Thèse*, Paris, 1958

CHAPITRE III

Mécanisme réactionnel de la polymérisation catalytique alcaline de la γ-pyrrolidonne

Depuis la découverte par JOYCE et RITTER (3) de la polymérisation catalytique alcaline par ouverture du cycle de l'ε-caprolactame, plusieurs études ont été consacrées à la mise en évidence du mécanisme réactionnel de la polymérisation des lactames. Deux types de formulation terminale ont été proposés pour le polyamide obtenu par cette réaction : l'un (I) par HANFORD, JOYCE et GRIEHL (4) ; l'autre (II) par HEIKENS (5).

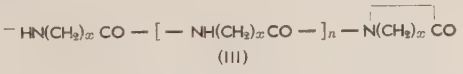


(I)

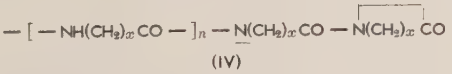
(II)

Trois interprétations peuvent être envisagées pour le mécanisme réactionnel de cette polymérisation d'après le mode de croissance de la molécule : 1° mécanisme par l'anion amine ou croissance par addition du motif monomère au groupement terminal amine ionisé (6) (formule III), 2° mécanisme par l'imidure ou croissance par addition du motif monomère ionisé au dernier groupement carbonyle de la macromolécule (7) (7a) (formule IV), 3° mécanisme par inclusion et exclusion du motif ionisé dans la chaîne macromoléculaire (8) (formule V).

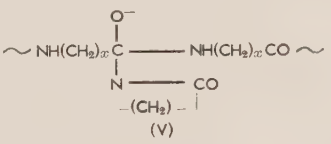
L'étude cinétique (1) de la polymérisation anionique de la γ-pyrrolidone (2) nous a amené à modifier légèrement l'interprétation que nous avions présentée précédemment (7), en envisageant la formation d'un ion intermédiaire carbinolate au lieu d'un imidure. Ce mécanisme est valable non seulement pour la polymérisation catalytique alcaline de la γ-pyrrolidone, mais aussi, par généralisation, pour celle d'autres lactames (9).



(III)



(IV)



(V)

I. — Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de la γ-pyrrolidone.

1° *Mécanisme réactionnel différentiel de la polymérisation.*

1) *Evolution de la réaction.*

Nous proposons, pour la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone, initiée par une γ-pyrrolidone N-acylée (dénommée AP ci-après) et catalysée par un sel alcalin de la γ-pyrrolidone (dénommée BP), le mécanisme anionique (10) schématisé dans la figure 1.

Ce mécanisme « lactamolytique » implique la coordination du métal alcalin ionique (représenté dans le schéma par B^+) aux carbonyles voisins de l'azote du motif terminal cyclique (γ-pyrrolidone N-carbonylée) de la macromolécule. Il en résulte une polarisation du carbonyle du motif terminal donnant un ion carbonium qu'attaque l'anion lactame issu du catalyseur BP (étape déterminant la vitesse de réaction).

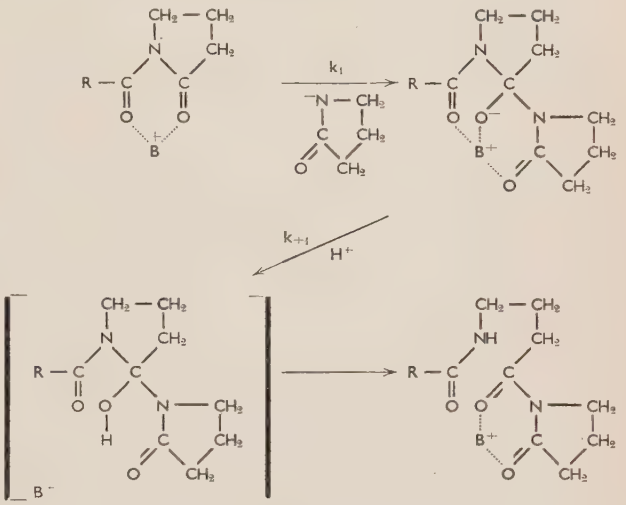


Fig. 1. — Mécanisme schématique de la polymérisation anionique alcaline de la γ-pyrrolidone.

R — CO — indique A — [— $NH(CH_2)_3$ CO —]$_n$, où $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ et A est un acyle provenant de l'initiateur AP, et B^+ indique le cation du métal alcalin provenant du catalyseur BP.

Dans le composé intermédiaire ainsi formé, l'ion carbinolate se trouve neutralisé par un hydrogène acide provenant de la lactame libre, puis la prototropie coupe la liaison azote-carbinol de l'avant-dernier cycle.

L'initiateur AP s'incorpore dans le polymère formé en constituant son groupement « initial », tandis qu'à son autre extrémité (partie en croissance) se trouve comme groupement terminal le cycle de la γ-pyrrolidone N-carbonylée.

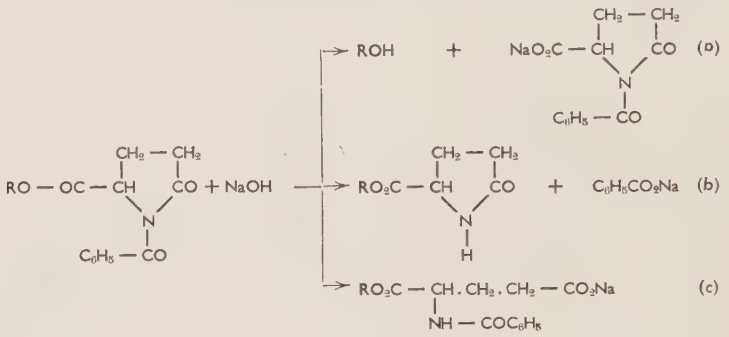
2) *Mécanisme « lactamolytique ».*

Nous avons discuté précédemment (11) la facilité d'ouverture du cycle de la lactame N-acylée par rapport à celle de la lactame non N-carbonylée. Il est aussi connu que les imides sont beaucoup plus réactives que les amides corres-

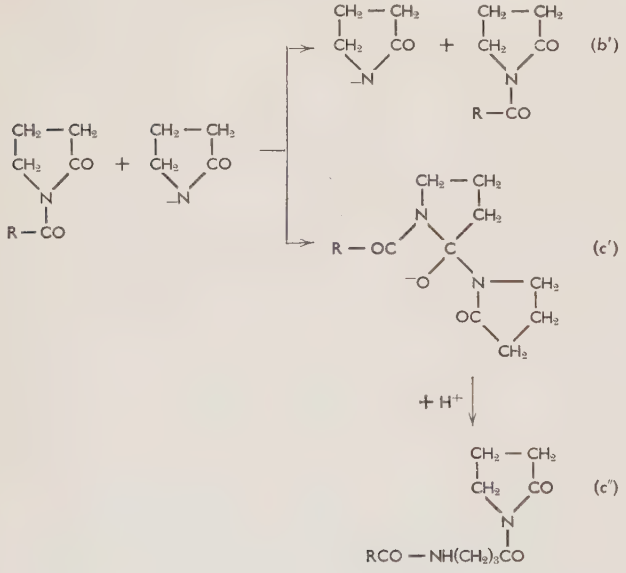
pondantes vis à vis de l'attaque anionique (12). Dans notre mécanisme de polymérisation, ce n'est pas la γ-pyrrolidone monomère, ni son sel alcalin, mais son dérivé N-carbonylé (imide cyclique), qui subit l'ouverture du cycle.

Un problème se pose toutefois en ce qui concerne celui des deux carbonyles voisins de l'azote de la lactame N-carbonylée, qui est le plus apte à se polariser. Nous n'avons pu trouver aucune étude à ce sujet autre que celle rapportée par Battersby et Robinson (13).

Ils ont étudié les trois possibilités de coupure hydrolytique des liaisons ester et amide de la N-benzoyl-γ-alcoxycarbonyl-γ-pyrrolidone par la soude caustique :



En substituant $RCO-N\overline{(CH_2)_3CO}$ et $BN\overline{(CH_2)_3CO}$ en solution dans $HN\overline{(CH_2)_3CO}$ à la N-benzoyl-γ-alcoxycarbonyl-γ-pyrrolidone et à NaOH dissous dans l'eau, nous pouvons écrire les deux réactions possibles suivantes (la réaction (*a*) étant impossible) :



Autrement dit, la polymérisation évolue par « lactamolyse » du motif terminal γ-pyrrolidone N-carbonylée de la macromolécule, catalysée par le sel γ-pyrrolidonate au sein de la γ-pyrrolidone. Si l'anion lactame attaque le carbonyle de l'avant-dernier motif, il n'en résulte qu'une modification du motif terminal de la macromolécule (*b'*), réaction certainement aussi importante que la croissance de la molécule (*c'*), mais ne donnant en apparence aucune trace de conversion.

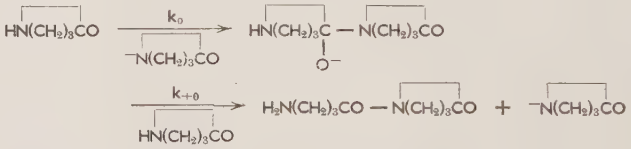
De même, suivant que c'est l'une ou l'autre des deux liaisons azote — carbinol existant dans l'intermédiaire macromoléculaire qui se coupe par prototropie, il y a deux modes de réactions possibles : 1° régénération de la lactame (réaction inverse de *c'*) et 2° progression de la polymérisation (réaction *c''*).

2° *Mécanisme réactionnel intégral de la polymérisation.*

1) *Initiation.*

La formation d'une N-acyl-γ-pyrrolidone au sein du monomère, par réaction d'un anhydride d'acide organique, d'un ester organique, d'un chlorure d'acide organique, etc. (2), correspond à l'initiation. L'addition d'une N-acyl-γ-pyrrolidone que nous appelons « initiateur » supprime cette étape de réaction.

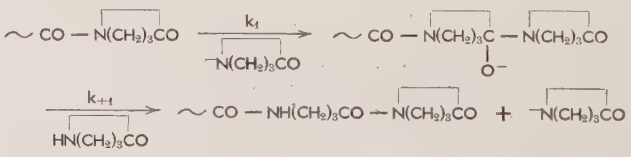
La possibilité de dimérisation de la γ-pyrrolidone sans aide de l'initiateur en donnant un dimère monocyclique N-(γ-aminobutyryl)-γ-pyrrolidone, est à discuter. Toutefois, l'absence du groupement amine dans un polymère préparé avec peu de catalyseur alcalin (1) suggère que cette réaction n'est pas importante au point de vue de la vitesse de polymérisation en phase homogène.



Nous avons eu de la difficulté à polymériser sans initiateur la γ-pyrrolidone extrêmement purifiée (11); ce fait suggère que le coefficient de vitesse de la dimérisation k_0, s'il n'est pas nul, est très petit par rapport à celui de la croissance des molécules k_1.

2) *Croissance des molécules.*

La croissance des molécules s'interprète par le schéma suivant :



S'agissant d'une réaction anionique d'une amide N-carbonylée ou imide, son coefficient de vitesse est notablement plus élevé que pour les autres amides simples (12). Elle domine la cinétique d'une période initiale de la polymérisation.

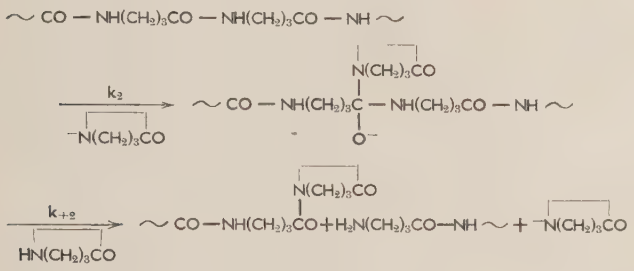
3) *Réaction en phase hétérogène.*

L'insolubilisation du polymère accompagnant la croissance des molécules ralentit la vitesse de réaction appa-

rente. Aucune modification n'a lieu en ce qui concerne le mécanisme de polymérisation, mais il est toutefois certain que les réactions secondaires responsables de la terminaison sont alors relativement importantes par suite du ralentissement de la conversion.

4) *Dégradation.*

L'existence de la fonction amine comme groupement terminal du haut polymère butanamide (1) suggère la possibilité d'une réaction de dégradation, certainement due à l'attaque de l'anion lactame sur l'amide des chaînes macromoléculaires. Par analogie avec la réaction de l'amide de la lactame (dimérisation), nous pouvons représenter cette réaction par le mécanisme suivant :



5) *Terminaison.*

La réaction étant type d'une polyaddition, elle n'a pas de terminaison proprement dite. L'insolubilisation des macromolécules ralentit la conversion en donnant une certaine importance aux réactions secondaires dues aux impuretés notamment à l'humidité. Ces réactions secondaires entrent en compétition avec les réactions normales.

II. — Études des réactions organiques justifiant le présent mécanisme.

1° *Justification des réactions normales.*

1) *Formation du dimère N-acylé.*

Au cours de la préparation d'un initiateur N-benzoyl-γ-pyrrolidone (11), nous avons obtenu comme sous-produit la N-(N'-benzoyl-γ-aminobutyryl)-γ-pyrrolidone, dimère benzoylé (14). Ce composé peut être préparé aussi par réaction de la N-benzoyl-γ-pyrrolidone avec le sel de sodium de la γ-pyrrolidone, puis neutralisation. Ce dimère benzoylé, isolé et recristallisé, est également actif comme initiateur AP.

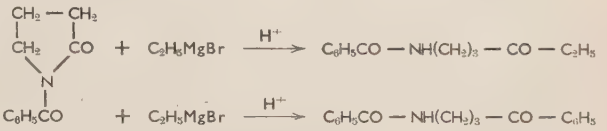
2) *Divers initiateurs* AP.

En dehors des « accélérateurs » indiqués par Ney et ses collaborateurs (2), nous avons essayé plusieurs autres initiateurs : N-(N'-benzoyl-γ-aminobutyryl)-γ-pyrrolidone, N-phtalimidobutyryl-γ-pyrrolidone, chlorure de propionyle, chlorure d'acrylyle, chlorure de glycocolle chlorhydraté, et N-(ω-bromoundécanoyl)-γ-pyrrolidone. Tous ces composés se sont montrés capables d'initier la polymérisation, ce qui justifie notre interprétation.

La γ-pyrrolidone insuffisamment purifiée peut être facilement polymérisée sans initiateur. Les déterminations viscosimétriques de la masse moléculaire et conductimétriques du groupement amine (15) ont mis en évidence que les impuretés, probablement la γ-butyrolactone (provenant de l'avant-dernière étape de fabrication de la γ-pyrrolidone) en majorité, s'étaient incorporées comme groupement initial au polymère. Le pouvoir catalytique de la γ-butyrolactone pour la polymérisation des lactames est connu (16).

3) *Réactions des organomagnésiens.*

Certains réactifs de Grignard, bromures d'éthyl-magnésium et de phényl-magnésium par exemple, réagissent avec la N-benzoyl-γ-pyrrolidone en donnant respectivement la N-benzoyl-γ-aminobutyl-éthyl-cétone et la phényl-cétone.



Ces réactions soulignent la ressemblance qui existe entre le mécanisme réactionnel de ces réactions et celui de la polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone. Effectivement, l'ε-caprolactame peut être polymérisée à haute température par addition du magnésium et d'iode (5).

4) *Réaction du phényllithium.*

De même, le phényllithium réagit avec la N-benzoyl-γ-pyrrolidone et donne aussi la N-benzoyl-γ-aminobutyl-phényl-cétone.

2° *Études des réactions secondaires.*

1) *Eau et alcools.*

Introduite dans le système réactionnel au cours de la polymérisation, l'eau est capable d'arrêter la réaction, en désactivant le motif terminal du polymère et en donnant le groupement carboxyle ou son sel alcalin.

$$RCO-[-NH(CH_2)_3CO-]_n-NH(CH_2)_3CO_2-H \text{ ou } -B$$

Cette réaction peut dériver des deux réactions (*b*) et (*c*) [la réaction (*a*) étant impossible dans ce cas] indiquées par Battersby et Robinson (13). Les alcools se comportent de la même manière.

Il faut noter que cette réaction n'est qu'en compétition avec les réactions normales. Il s'ensuit que le polymère se forme dans un système lactame-eau où la première réaction est prépondérante. On peut obtenir, également, la polymérisation du système lactame-alcali caustique.

2) *Acides et amines.*

Les acides forts détruisent le catalyseur BP, en donnant les sels alcalins correspondants. Les acides faibles qui permettent l'équilibre entre leur sel et le sel de la lactame ne bloquent pas la réaction. L'ε-caprolactame peut être polymérisée à chaud par catalyse de l'acétate et du carbonate de sodium (17).

Les amines, la *p*-phénylaniline par exemple, n'empêchent pas visiblement la polymérisation.

Détails expérimentaux.

1) *Formation du dimère benzoylé.*

On obtient la N-(N'-benzoyl-γ-aminobutyryl)-γ-pyrrolidone, produit dimère N-benzoylé, par recristallisation

dans le benzène des cristaux résiduaires de l'extraction par l'éther obtenus au cours de la préparation de la N-benzoyl-γ-pyrrolidone (11). F = 121 °C. Rdt = 0,5 g.

Analyse $C_{15}H_{18}N_2O_3$: Calc. % : C 65,6 H 6,57 N 10,2
Tr. : 66,20 6,79 10,25.

La formation de ce composé à partir de la N-benzoyl-γ-pyrrolidone est aussi possible. Ainsi, on ajoute à une suspension dans le benzène du sel de potassium de la γ-pyrrolidone (préparé à partir de 2,2 g de γ-pyrrolidone et de 1 g de potassium) une solution benzénique de 4,7 g de N-benzoyl-γ-pyrrolidone pour obtenir 50 cm³ de mélange. Après deux jours de repos à la température ambiante, on filtre et on lave avec du benzène les produits minéraux. Par neutralisation avec une faible quantité d'acide acétique et évaporation du solvant, la solution de filtration et de lavage donne la N-(N'-benzoyl-γ-aminobutyryl)-γ-pyrrolidone. Après recristallisation dans le benzène, Rdt = 0,3 g; F = 120-121 °C. Le mélange de ces deux produits préparés de manières différentes fond à 119-121 °C.

2) *Divers initiateurs* AP.

Les divers initiateurs AP ayant le cycle de la γ-pyrrolidone N-carbonylée sont préparés par une méthode analogue à celle indiquée pour la préparation de la N-benzoyl-γ-pyrrolidone (11).

3) *Réaction des organomagnésiens et du phényllithium.*

Le bromure d'éthyl-magnésium, récemment préparé par la méthode classique et dont la concentration a été déterminée par gazométrie, est versé lentement sous agitation, en quantité équimolaire, dans une solution benzénique de la N-benzoyl-γ-pyrrolidone à froid. Une réaction exothermique se manifeste après une dizaine de secondes et un composé organomagnésien précipite insoluble. Après quelques heures d'agitation, on décante le solvant, on ajoute une quantité calculée d'acide chlorhydrique 1 N et l'on reprend l'agitation.

L'évaporation sous vide de l'eau, l'extraction par l'alcool du résidu de l'évaporation et la recristallisation répétée de l'extrait par le mélange alcool-éther donne des cristaux blancs de N-benzoyl-γ-aminobutyl-éthyl-cétone, F = 71 °C, dont la dinitro-2,4-phénylhydrazone, F = 156-162 °C.

Analyse $C_{13}H_{17}NO_2$: Calc. % : C 71,3 H 7,76 N 6,39
Tr. : 70,93 7,93 6,59.

Le bromure de phényl-magnésium et le phényl-lithium donnent également la N-benzoyl-γ-aminobutyl-phényl-cétone, F = 158 °C.

Bibliographie.

(1) Sekiguchi, Chapitre II.

(2) W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy et E. Barnes, *U. S.P.*, 2638463, 1953; — W. O. Ney, Jr. et M. Crowther, *U.S.P.*, 2739959, 1956.

(3) R. M. Joyce et D. M. Ritter, *Schwed*, P 99037, 1940; *U.S.P.*, 2251519, 1941.

(4) W. E. Hanford et R. M. Joyce, *J. Polymer Sci.*, 1948, **3**, 167; — W. Griehl, *Faserforsch. u. Textiltech.*, 1956, **7**, 207.

(5) D. Heikens, *Makromol. Chem.*, 1956, **18/19**, 62.

(6) H. Yumoto et N. Ogata, *Bull. chem. Soc. Japan*, 1958, **31**, 907; — S. Chrzczonowicz et M. Wodarczyk, *Symposium international sur les Macromolécules*, 1959, Wiesbaden, Allemagne.

(7) S. Murahashi, H. Yuki et H. Sekiguchi, *Sen'i-Kagaku Kenkyûsho Nempô*, 1956, **10**, 88; 1956, **10**, 93; *Symposium des Fibres synthétiques*, 1956, Osaka, Japon.

(7a) R. E. Noble, *Thèse*, Univ. de Colorado, États-Unis, 1956; *Diss. Abstr.*, 1957, **17**, 2823; Mic. 57-4515; — W. R. Nummy, C. E. Barnes et W. O. Ney, *Abstr.*, 133 *rd Meeting amer chem. Soc.*, San Francisco, États-Unis, 1958, 22 R; — H. K. Hall, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 6404; — J. Králičeк et J. Sebneda, *Coll. czeech. chem. Comm.*, 1958, **23**, 766; *Symposium international sur les Macromolécules*, 1959, Wiesbaden, Allemagne.

(8) O. Wichterle, *Faserforsch. u. Textiltech.*, 1955, **6**, 237; — O. Wichterle et J. Sebenda, *Chem. Listy*, 1955, **49** (**79**), 1293; 1955, **49**(**79**), 1298.

(9) G. Champetier et H. Sekiguchi, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, 1960, Moscou, U.R.S.S. (à paraître).

(10) G. Champetier et H. Sekiguchi, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 108.

(11) Sekiguchi, Chapitre I.

(12) A. W. Titherly et L. Stubbs, *J. chem. Soc.*, 1914, **105**, 299.

(13) A. R. Battersby et J. C. Robinson, *J. chem. Soc.*, 1956, 2076; 1955, 259; — voir aussi A. R. Emery et V. Gold, *J. chem. Soc.*, 1950, 1455; — A. W. Titherly et L. Stubbs, réf. (12).

(14) S. Murahashi, H. Sekiguchi, R. Suzuki et H. Yuki, 10e *Congrès de la Soc. chim. Japon*, 1957, Tokyo, Japon.

(15) Sekiguchi, Chapitre IV.

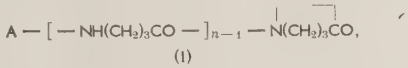
(16) *Austral.*, P. 165443; J. P., 1956-9047; — voir aussi W. O. Ney, Jr. et M. Crowther : réf. (2).

(17) S. Chrzczonowicz et J. Moniewski, *Zesc. nauk. politech. Lódzkije*, 1954, n° 1, p. 77. — J. Sebenda, *Kunststoff-Rundschau*, 1957, **4**, 245; — S. Chrzczonowicz et M. Wlodarczyk, réf. (6); — O. Wichterle : réf. (8).

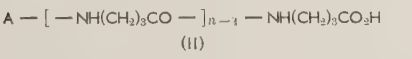
CHAPITRE IV

Propriétés physiques et mécaniques du polybutanamide.

Nous avons décrit précédemment (1) nos études sur la polymérisation anionique de la γ-pyrrolidone par la méthode de Ney et de ses collaborateurs (2), initiée par une N-acyl-γ-pyrrolidone et catalysée par un sel alcalin de la γ-pyrrolidone, pour donner le polybutanamide (I). Ce dernier, reprécipité dans l'acide formique par un grand excès d'eau, donne le polymère (II).



(I)



(II)

où A est le groupement acyle provenant de l'initiateur ou l'hydrogène. Le même polyamide peut être préparé par polycondensation à basse température du dimère de l'acide γ-amino-butyrique (3). Nous avons étudié quelques propriétés de ce polymère dont le motif monomère a cinq chaînons.

1) *Solubilité.*

Le polybutanamide, comme d'autres polyamides non N-substitués, est insoluble dans des solvants ordinaires tels que les hydrocarbures, les alcools et les esters aliphatiques, les éthers aliphatiques et alicycliques, etc. Il est aussi insoluble dans l'eau, la formamide et la diméthylformamide.

Ce polymère est soluble dans le phénol, le *m*-crésol, les phénols halogénés, l'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique concentré, l'acide formique, l'acide acétique glacial chaud, les acides acétiques halogénés, l'alcool benzylique chaud, le gaz chlorhydrique dissous dans le méthanol, le chlorure de calcium en solution concentrée dans le méthanol, la γ-pyrrolidone chaude, etc. Il donne, dans ces solvants des solutions de viscosité relativement forte.

L'eau est à la fois solvant du polybutanamide à faible masse moléculaire et précipitant, même dans l'acide formique, du polymère ayant un haut poids moléculaire. Cette précipitation ne se produit cependant que lentement par suite de l'hydrophilie des groupements amide, combinée, vraisemblablement, avec une particularité structurale du court motif à cinq chaînons.

2) *Fusion.*

Le point de fusion trouvé du polybutanamide 251 °C est en bon accord avec la valeur que nous pouvons obtenir à partir de l'indice de liaisons hydrogène normales, méthode indiquée par Champetier et Aelion (4), et par extrapolation de la courbe point de fusion — nombre de chaînons méthyléniques des polyamides, indiquée par Coffmann et ses collaborateurs (5). Le point de fusion du polybutanamide préparé par polycondensation est d'environ 15 degrés inférieur (235-237 °C), probablement par suite de sa faible masse moléculaire et de la présence des impuretés phosphoriques (cendre 2,0 %) (3).

Le polybutanamide se dégrade par fusion en régénérant la γ-pyrrolidone par simple cyclisation du motif monomère. Il semble que cette dépolymérisation est accélérée par catalyse à l'aide d'une trace d'acide ou d'alcali, apparemment comme la dégradation du polycaproamide (6) mais avec une vitesse beaucoup plus élevée et sans donner l'équilibre monomère-polymère. La mesure du point de fusion répété effectuée sur un même échantillon de polybutanamide préparé par polycondensation du dimère a donné 235-237 °C pour la première, 209-217 °C pour la deuxième, 165-170 °C pour la troisième,...

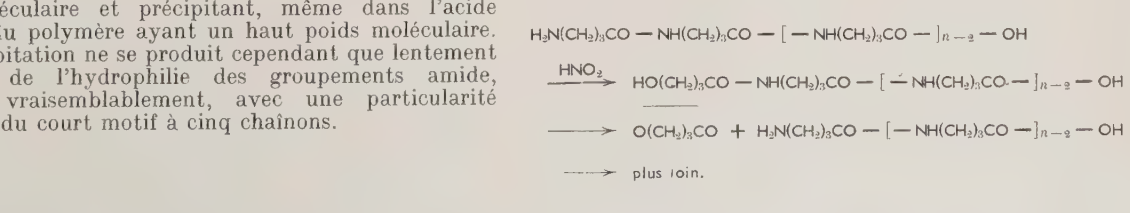
Degré de polymérisation du polybutanamide.

1° *Détermination des groupements terminaux.*

1) *Détermination du groupement amine par la méthode de* van Slyke.

La détermination de l'azote aminé par la méthode de van Slyke est effectuée en convertissant la fonction amine en hydroxyle par réaction de l'acide nitreux et en mesurant volumétriquement l'azote libéré (7).

Cette méthode, effectuée sur le polybutanamide préparé par polycondensation du dimère, a montré que la réaction était accompagnée d'une dépolymérisation cyclisante, comme celle d'aminolyse de l'acide poly-γ-glutamique (8); elle accroît progressivement le taux d'azote aminé à mesure que s'accroît la décomposition.



Cette cyclisation du motif terminal a été vérifiée par réaction de l'acide nitreux sur le dimère de l'acide γ-amino-

butyrique. La figure 1 donne les évolutions de cette réaction avec le dimère et avec le polymère; elle suggère que le degré de polymérisation de ce dernier ne peut dépasser 30.

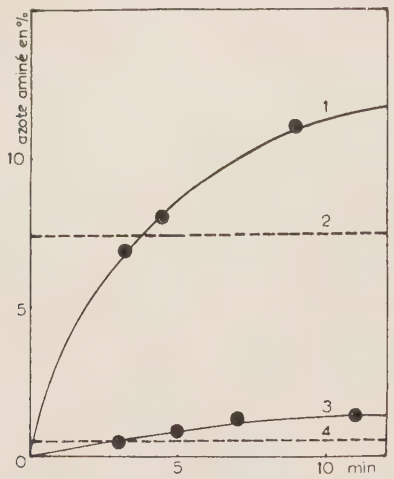


Fig. 1. — Détermination de l'azote aminé par la méthode de van Slyke.

Courbe 1 : Courbe expérimentale pour le dimère.
2 : Valeur théorique pour le dimère.
3 : Courbe expérimentale pour le polymère.
4 : Valeur théorique pour le degré de polymérisation 30.

2) *Dosage conductimétrique de l'amine.*

Nous indiquons dans le tableau I les résultats du dosage conductimétrique (1) effectué sur le groupement amine existant dans le polybutanamide préparé par polymérisation de la lactame. En appelant :

x la concentration de l'amine sur le polymère en motif (en mole/mole),

a la concentration du reste acyle (provenant de l'initiateur) sur le polymère en motif (en mole/mole),

m le poids du polymère dosé en gramme,

v le volume de l'acide chlorhydrique utilisé pour la neutralisation en cm³, et N la normalité,

nous obtenons par calcul le degré de polymérisation :

$$\overline{DP} = 1/(x + a)$$

où

$$x = \frac{85{,}16\ v\ N}{1\,000\ m}$$

où le premier terme provient de la nature chimique du soluté et le deuxième de la configuration statistique, plus précisément K dépendant de la constitution moléculaire et α de la rigidité de la molécule de soluté.

1) *Modes opératoires.*

Le détail des mesures viscométriques est donné par Aelion (10). 25,0, 50,0, 75,0 et 100,0 mg de polymère ont été dissous à la température ambiante dans 20,0 ou 25,0 cm³ de *m*-crésol (fabriqué par Rhône-Poulenc, France, plusieurs fois distillé $Eb_{16,0} = 95{,}1$ °C) et les solutions ont été conservées pour la mesure dans les récipients à bouchon rodé.

La mesure a été effectuée avec un viscosimètre à écoulement, type Baumé, thermostaté dans un bain d'eau maintenu à 25,0 °C avec une précision de ± 0,02 °C. Pour obtenir les meilleurs résultats, il faut que le coefficient du viscosimètre ait un temps d'écoulement d'environ 100 secondes pour le solvant pur. Ce viscosimètre donne 110 à 250 secondes avec lesdites solutions.

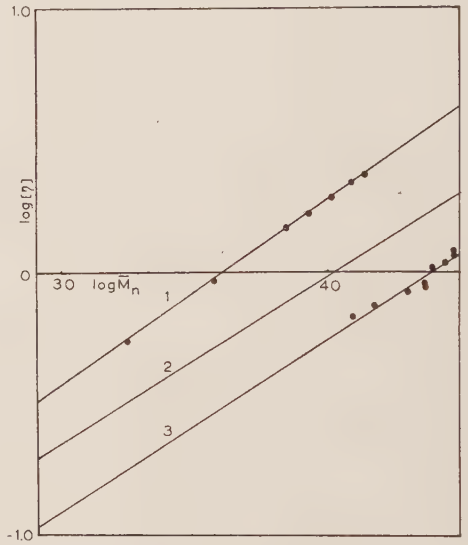


Fig. 2. — Rapport de la viscosité intrinsèque et de la masse moléculaire du polybutanamide (comparaison avec le polycaproamide et le polyundécanamide).

Courbe 1 : Polybutanamide.
2 : Polycaproamide (11).
3 : Polyundécanamide (12).

TABLEAU I

HP g	AP mg	BP g	P_n g	P_n/HP %	a/nP_n (1)	x/nP_n (1)	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_n$	$[\eta]$
32,8	213,6	1,2	20,6	62,8	4,66	7,32	83,5	7 120	1,49
36,5	101,4	1,2	18,0	49,3	2,53	7,38	100,8	8 590	1,67
39,2	50,0	1,2	14,9	38,0	1,51	6,71	121,8	10 360	1,94
39,2	20,2	1,2	9,3	23,7	0,972	5,89	145,8	12 410	2,23
39,7	20,8	1,2	11,8	29,7	0,797	5,23	165,5	14 100	2,42
?	126,0	0,165 (*)	2,20	?	25,8	12,5	20,7	1 762	0,56
?	121,8	0,184 (*)	4,50	?	12,3	10,3	44,2	3 760	0,94

(1) $\times 10^{-3}$ mole/mole.
(*) Sous forme de potassium métallique

2° *Viscosimétrie.*

Sadron et Rempp ont présenté récemment une expression plus précise de la viscosité, valable pour des masses moléculaire relativement faibles comme pour de grandes masses moléculaires (9) :

$$[\eta] = A + KM^{\alpha}$$

2) *Résultats expérimentaux.*

Le tableau I indique quelques résultats expérimentaux de la viscosimétrie du polyamide obtenu par polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone. Ces résultats amènent directement au rapport linéaire viscosité intrinsèque-masse moléculaire, exprimés tous les deux en logarithmes (voir la fig. 2).

Ce rapport donne dans l'expression de la viscosité

$\alpha = 0{,}70$, $K = 2{,}99 \times 10^{-3}$ et $A < 0{,}05$. Donc nous obtenons finalement :

$$[\eta] = 2{,}99 \times 10^{-3} M^{0{,}70}$$

Cette haute valeur de $\alpha = 0{,}70$ en comparaison avec 0,62 pour le polycaproamide (11) et 0,66 pour le polyundécanamide [calculée d'après le rapport de Vergoz (12)] suggère une forte rigidité de la macromolécule de polybutanamide.

Propriétés mécaniques du polybutanamide.

1° *Préparation des échantillons.*

1) *Discussion.*

Il est connu qu'il faut en général des masses moléculaires supérieures à 5 000 pour que les polyamides soient aisément filables. Ceci n'est pas valable pour le polybutanamide qui se dépolymérise à la chaleur. Nous avons réussi le filage à fusion en partant d'un haut polymère ayant une masse moléculaire d'environ 15 000, et obtenu du fil étirable à froid (400 à 500 %), très résistant et peu élastique. Il possédait des propriétés comparables à celles des polyamides classiques.

Le fil de polybutanamide ainsi obtenu contenait des traces de monomère formé au cours du filage et qui, en contact avec l'humidité atmosphérique, donnait de la γ-pyrrolidone hydratée microcristalline sous forme d'arborescence, recouvrant la surface du fil. Nous avons pu éliminer ce monomère ou son hydrate par extraction à l'alcool au Soxhlet. Le fil de polybutanamide, extrait ou non, devenait souple après quelques jours de repos dans l'air; l'humidité atmosphérique plastifiant le polymère.

Faute de pouvoir trouver de bons solvants et de bons précipitants du polybutanamide, nous n'avons pas pu obtenir des résultats satisfaisants lors des essais de filage en solution de ce polymère. De même les tentatives de filage à sec par évaporation du solvant n'ont donné que des fils très fragiles et cassants, non étirables.

2) *Modes opératoires.*

3 g de polybutanamide ayant une masse moléculaire d'au moins 10 000 (préparé par polymérisation catalytique de la γ-pyrrolidone) ont été chauffés sous courant d'azote dans une filière précédemment décrite (13). La durée de chauffage et la température du four sont assez délicates à déterminer, car elles dépendent d'une part de la masse moléculaire (qui influe sur la viscosité à l'état fondu), et d'autre part de la finesse des grains (qui domine la conductivité thermique et, par conséquent, la vitesse de fusion) du polymère; le plus souvent une température de 280 °C et une durée de chauffage entre 6 à 15 mn sont convenables. Lorsque tout le polymère est fondu, on exerce une pression d'azote de 1 à 2 kg/cm² pour extruder le polymère sous forme d'un fil soyeux mais non brillant. Au cours de cette opération se dégagent de la vapeur de monomère et une faible odeur d'ammoniac provenant de la destruction thermique du polymère. La formation du monomère gazeux accompagnant la fusion du polymère gêne le filage; la vitesse de filage ne peut pas être controlée et le fil obtenu est assez irrégulier en diamètre, variant, par exemple, entre 5/100 et 25/100 de mm avec un orifice de 0,8 mm en diamètre. Le fil de polybutanamide est étirable à froid 400 à 500 % en longueur.

2° *Essais de traction et propriétés mécaniques.*

1) *Introduction.*

Les essais de traction du fil de polybutanamide ont été effectués sur une micromachine de Chevenard à enregistrement photographique (A.D.A.M.E.L., France). Cette micromachine a été utilisée par plusieurs auteurs pour les études de propriétés mécaniques du polyundécanamide et de ses dérivés. Les modes opératoires avec cet appareil ont été décrits précédemment (13, 14) et certains inconvénients ont été discutés (15).

Les résultats des études des propriétés mécaniques varient considérablement avec chaque fil particulier. Les sources principales de cette variation peuvent être les suivantes :

a) conditions expérimentales de déformation, notamment celles de charge, d'extention et de vitesse;

b) conditions ambiantes de température et d'humidité, et

c) types de forces imposés au fil, modes d'application des forces (force continue, force à la reprise, etc.), etc...

Outre les erreurs inhérentes à la construction mécanique de l'appareil et aux conditions expérimentales, nous pouvons en indiquer une troisième, due à chaque échantillon particulier, et qui provient :

d) de l'histoire antérieure du fil (température et temps de chauffage de filage, modes d'étirage, etc).,

e) du degré de polymérisation du polymère (l'état physique du fil étant influencé par la teneur en monomère provenant de la dépolymérisation cyclisante du polymère), et

f) de l'hétérogénéité du fil par son diamètre et par son état physique.

Trois types d'essais ont été réalisés avec la micromachine : 1° allongement sous l'action d'une force continue, 2° diagramme des grands cycles et 3° diagramme des petits cycles fixés. Par suite des erreurs dont l'origine a été discutée ci-dessus, les essais, répétés à plusieurs reprises, n'ont donné que des résultats assez dispersés. Étant donnée cette mauvaise reproductibilité, nous ne discuterons certains résultats que qualitativement.

2) *Allongement à la rupture.*

Dans la figure 3 est enregistrée une courbe représentative des études de l'allongement sous l'action d'une force continue.

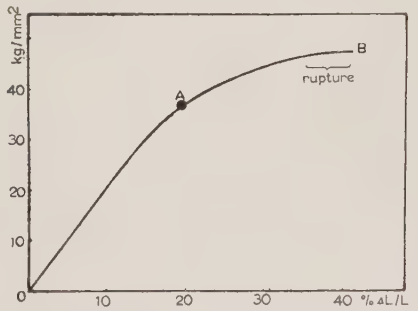


Fig. 3. — Allongement à la rupture du fil étiré de polybutanamide sous action d'une force continue.
Diamètre du fil : 0,105 mm.

La zone élastique OA (partie réversible) est bien reproductible, A étant le « yield point » ou limite d'élasticité apparente et se trouvant à environ 20 % d'allongement pour une charge d'environ 40 kg/mm². La partie suivante AB, région irréversible où interviennent des frottements moléculaires qui freinent les tensions internes, est variable, le point B se trouvant entre 30 et 40 % d'allongement pour 50 kg/mm². En principe il devrait y avoir une troisième zone, extrêmement courte, où l'allongement avant la rupture redevient réversible. Nous ne sommes pas arrivé à détecter cette zone et considérons que le point de rupture C est superposé avec le point B.

Les valeurs de charges trouvées pour le « yield point » et le point de rupture mettent en évidence une haute résistance et une forte tenacité du fil de polybutanamide. Pour permettre la comparaison, nous indiquons dans le tableau II les valeurs précédemment reportées pour la soie, le polycaproamide étiré, le nylon 66 et le polyundécanamide.

TABLEAU II

Charge de rupture de quelques polyamides..

Polyamide	État	Charge kg/mm²	Allongement %	Référence
—	—	—	—	—
Soie naturelle	»	50	»	(16)
Polybutanamide.....	étiré	50	30-40	»
Polycaproamide	étiré	25-35	20-40	(17)
Nylon 66	étiré	30-40	25	(17)
		50		(16)
Polyundécanamide ..	étiré	50-70	10-12	(15)
		30-45		(18)

3) *Diagramme des grands cycles.*

Ce diagramme permet de déterminer l'allongement et la déformation consécutives à des forces croissantes et de mettre en évidence le caractère élastique du fil. Dans la figure 4 nous en indiquons un exemple obtenu avec le fil de polybutanamide.

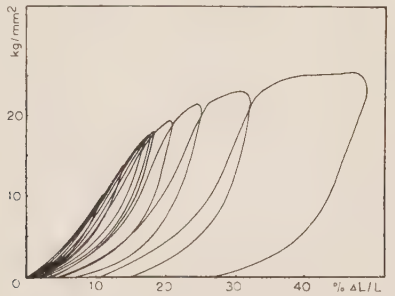


Fig. 4. — Diagramme des grands cycles du polybutanamide. diamètre du fil : 0,133 mm.

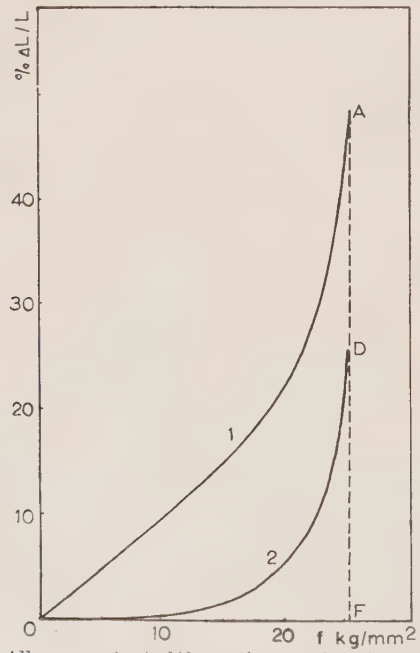


Fig. 5. — Allongement et déformation en fonction de la force imposée —— travail élastique du polybutanamide.
Courbe 1 : allongement;
2 : déformation.

A partir de la figure 4, nous obtenons directement le diagramme de l'allongement et de la déformation en fonction des forces imposées, reporté dans la figure 5, où le rapport du travail élastique (représenté par le triangle OAD) au travail d'allongement (représenté par OAF) donne un coefficient de travail élastique C_t de l'ordre de 75 %.

La reproductibilité est moins bonne avec le diagramme des grands cycles, ce qui est dû probablement à la variation des modes d'étirage pour chaque essai. Les erreurs se traduisent par une dispersion des points représentatifs qui restent cependant approximativement autour des mêmes courbes (fig. 5). Toutefois, nous trouvons une élasticité importante du fil de polybutanamide.

4) *Diagramme des petits cycles fixés.*

Le diagramme des petits cycles fixés, tracé en imposant aux variables des déformations différentielles, permet de représenter le phénomène d'élasticité en éliminant le phénomène de plasticité qui s'y superpose le plus souvent. La pente du trait $f' = df/dl$ est proportionnelle au module d'Young en fonction de la charge. Les résultats d'essais du fil de polybutanamide sont indiqués dans la figure 6.

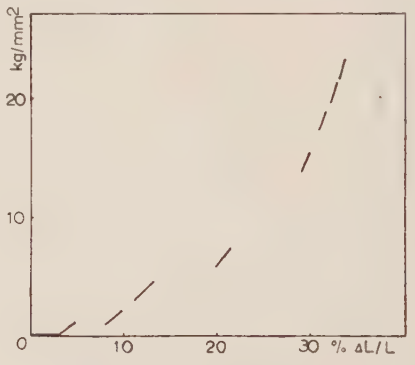


Fig. 6. — Diagramme des petits cycles fixés du polybutanamide. diamètre du fil : 0,139 mm.

Ces résultats amènent à une droite d'équation $(f' - f'_0)/f'_0$ en fonction de la charge f, enregistrée dans la figure 7. Elle se reproduit aux erreurs d'expériences près avec les étirages effectués sur un même fil.

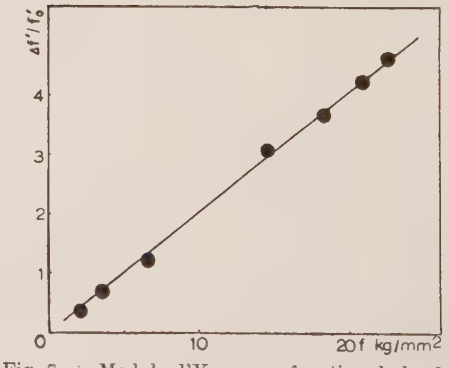


Fig. 7. — Module d'Young en fonction de la charge pour le polybutanamide.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) H. SEKIGUCHI, Chapitre I.
(2) W. O. NEY, Jr., W. R. NUMMY et C. E. BARNES, *U.S.P.* 2638463, 1953; — W. O. NEY, Jr. et M. CROWTHER, *U.S.P.* 2739959, 1956.

(3) H. Sekiguchi, Chapitre III.
(4) G. Champetier et R. Aelion, *Bull. Soc. chim.*, 1948, **15**, 683; — voir aussi R. Hill et E. E. Walker, *J. Polymer Sci.*, 1948, **3**, 609.
(5) D. D. Coffmann, N. L. Cox, E. L. Martin, W. E. Mochel et F. J. van Natta, *J. Polymer Sci.*, 1948, **3**, 85; — voir aussi D. D. Coffmann, G. J. Berchet, W. R. Peterson et E. W. Spanagel : *J. Polymer. Sci.*, 1947, **2**, 306.
(6) Voir par exemple, R. Inoue et M. Sumoto, *Symposium des Fibres synthétiques*, 1956, Osaka, Japon; *Gôsei-Sen'i Rombunshû*, 1956, Tokyo, p. 47; *Kôbunshi Kagaku, (Chem. High Polymers, Japan)*, 1955, **12**, 131; 1955, **12**, 522; O. Wichterle, J. Sebenda et J. Králicek, *Faserforsch. u. Textiltech.*, 1955, **6**, 563, etc.
(7) D. D. van Slyke, *Ber.*, 1910, **43**, 3170.
(8) H. Sachs et E. Brand, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3601.
(9) C. Sadron et P. Rempp, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, 1957, Prague, Tchécoslovaquie; *J. Polymer. Sci.*, 1958, **29**, 127.
(10) R. Aelion, *Ann. Chim.*, 1948, **3**, 5.
(11) K. Hoshino et M. Watanabe, *J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect.*, 1949, **70**, 24.
(12) R. Vergoz, *Ann. chim.*, 1953, **8**, 111.
(13) J. Khaladji, *Thèse*, Paris, 1955.
(14) P. Chevenard et G. Champetier, *Bull. Soc. chim.*, 1946, **13**, 464.
(15) M. Lavalou, *Thèse*, Paris, 1958.
(16) R. Hill, *Fibres form Synthetic Polymer*, 1re éd., 1953, *Elsevier Publ.*, Amsterdam, p. 418.
(17) H. Hopff, A. Muller et F. Wenger, *Die Polyamide*, 1re éd., 1954, Springer Verlag, Berlin, p. 150.
(18) J. Despas, *Thèse*, Paris, 1955.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

« *Pouvoir rotatoire des macromolécules.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 17 Mars 1960.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1960).